



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121591230 A

(43) 申请公布日 2026.03.03

(21) 申请号 202610127297.0

(22) 申请日 2026.01.29

(71) 申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116000 辽宁省大连市高新技术产业
园区信达街22号

(72) 发明人 赵佳奇 张超 刘晶 赵蕙竹
王粉 郭侨 马金秋 吴静波
王世宇 薛晓飞

(74) 专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理有
限公司 11613

专利代理师 李国秀

(51) Int. Cl.

C01C 3/12 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

一种高熵固体储能材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明属于液流电池电解液固体增容技术领域,尤其涉及一种高熵固体储能材料及其制备方法与应用。其中,高熵固体储能材料为高熵钒基普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $V_xM_y [Fe(CN)_6]_z$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+y+2z \leq 4$;其中,M为至少4种过渡金属元素对应离子的组合,M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比为1:1至2:1;x为钒离子摩尔数;y为M中各种金属离子的总摩尔数;z为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。旨在解决现有钒液流电池用固体储能材料存在的活性位点不足、结构稳定性差及反应动力学慢的技术问题。

1. 一种高熵固体储能材料,其特征在于,所述材料为高熵钒基普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $V_xM_y [Fe(CN)_6]_z$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+y+2z \leq 4$;

其中,M为至少4种过渡金属元素对应离子的组合,M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比为1:1至2:1;x为钒离子摩尔数;y为M中各种金属离子的总摩尔数;z为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。

2. 根据权利要求1所述的高熵固体储能材料,其特征在于,M为选自Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn中至少4种过渡金属元素对应的离子组合。

3. 根据权利要求2所述的高熵固体储能材料,其特征在于,Fe元素对应的离子为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,Mn元素对应的离子为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} ,Co元素对应的离子为 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,Ni元素对应的离子为 Ni^{2+} ,Cu元素对应的离子为 Cu^{2+} ,Zn元素对应的离子为 Zn^{2+} 。

4. 根据权利要求1所述的高熵固体储能材料,其特征在于,所述高熵钒基普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,所述阴离子空位的含量使得所述高熵固体储能材料在波数为2040-2080 cm^{-1} 范围内的红外光谱特征峰发生宽化或红移。

5. 一种高熵固体储能材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、按照权利要求1至4任一项所述高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比,获取用作所述高熵固体储能材料中过渡金属离子来源的过渡金属盐或过渡金属盐溶液,并进行混合,获得混合盐或混合盐溶液;将混合盐或混合盐溶液溶于硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入金属离子稳定剂,获得第一溶液;

S2、将第二溶液加入第一溶液中,混合均匀后,再加入第三溶液,获得混合溶液;将混合溶液静置陈化,分离沉淀物,之后对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得高熵固体储能材料;

其中,第二溶液为亚铁氰化物水溶液,第三溶液为 V^{5+} 酸溶液。

6. 根据权利要求5所述的高熵固体储能材料的制备方法,其特征在于,所述硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为0.8-1.4M;所述金属离子稳定剂在所述第一溶液中的浓度为0.02-0.05 M;所述第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.09-0.5M;

所述第二溶液中亚铁氰化物的浓度为0.03-0.25M;

所述第三溶液中 V^{5+} 的浓度为0.03-0.08M。

7. 根据权利要求6所述的高熵固体储能材料的制备方法,其特征在于,按照第二溶液与第一溶液的体积比1:0.8至1:1.2,将所述第二溶液逐滴加入所述第一溶液中,搅拌混合均匀后,按照第三溶液与第二溶液的体积比1:3至1:5加入第三溶液,搅拌均匀后获得混合溶液。

8. 根据权利要求5所述的高熵固体储能材料的制备方法,其特征在于,用作高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子来源的过渡金属盐为硝酸盐、硫酸盐或氯化盐;

用作高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子来源的过渡金属盐溶液为硝酸盐溶液、硫酸盐溶液或氯化盐溶液;

用作高熵固体储能材料中V元素对应离子来源的过渡金属盐为硫酸氧钒或三氯氧钒;

用作高熵固体储能材料中V元素对应离子来源的过渡金属盐溶液为硫酸氧钒溶液、由硫酸氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、三氯氧钒溶液、由三氯氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由五氧化二钒还原得

到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液或者由偏钒酸铵还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液；

所述金属离子稳定剂为能够与过渡金属离子形成络合物的螯合剂。

9. 根据权利要求5所述的高熵固体储能材料的制备方法, 其特征在于, 所述亚铁氰化物为亚铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚铁氰化铵、铁氰化钾、铁氰化钠或铁氰化铵；

所述 V^{5+} 酸溶液为电解 $VOSO_4$ 溶液或 $VC1_3$ 溶液制备获得的 V^{5+} 酸溶液。

10. 一种如权利要求1-4任一项所述的高熵固体储能材料或者如权利要求5-9任一项所述的制备方法制备得到的高熵固体储能材料在钒液流电池中的应用。

一种高熵固体储能材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池电解液固体增容技术领域,尤其涉及一种高熵固体储能材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 钒液流电池因其固有的安全特性、卓越的循环寿命以及功率与容量可独立设计的独特优势,在大规模可再生能源储能和智能电网建设中展现出广阔的应用前景。然而,其商业化进程仍受两大关键因素制约:高昂的电解液成本与有限的能量密度。其中,作为活性物质的钒电解质成本占系统总成本较高,而钒离子在溶液中的溶解度极限则直接限制了电解液的体积容量,从而影响了电池的能量密度和经济效益。

[0003] 为突破钒离子在溶液中溶解度限制,业界曾探索直接提高钒离子浓度的方法,但此法面临不可逾越的物理化学障碍:高浓度不仅会引发电解液粘度急剧上升,导致泵送损耗显著增加,更严重的是,正极高价态钒离子,如 VO_2^+ ,在高浓度下的化学不稳定性会引发沉淀析出,直接威胁电池的长期可靠运行。因此,在维持电解液良好物化稳定性的前提下,迫切需要一种能够从根本上提升系统储能的创新方案。

[0004] “氧化还原靶向反应”技术为上述问题提供了富有前景的解决方案。该技术通过向电解液储罐中添加电位匹配的固体储能材料,构建“固-液”双相储能体系。其原理是利用溶解于电解液中的氧化还原媒介,如钒离子,与固体材料表面的活性位点发生可逆的电子交换反应,从而将部分能量存储于具有更高理论容量的固体材料中。这种机制能够在不显著改变电解液本体性质的前提下,显著提升系统的整体钒电解质体积容量。

[0005] 在固体材料的选择上,普鲁士蓝类似物PBA因其开放的框架结构和可调的氧化还原电位而被视为潜在的候选者。然而,现有的PBA基固体增容材料在实际应用中仍存在显著缺陷,具体表现为以下三个方面:

[0006] 1、活性位点不足,导致增容效果与反应动力学受限:现有技术多局限于单一钒基或双金属PBA体系,其可提供的氧化还原活性位点种类和数量有限。这直接导致材料与钒电解液之间的“靶向反应”效率低下,单位质量材料的增容效果迅速达到瓶颈。更重要的是,单一的金属组成导致电子传导与离子扩散动力学缓慢,在高倍率充放电时,如 $>150 \text{ mA/cm}^2$,电荷传递阻力急剧增大,造成电池电压效率显著下降,通常低于75%,无法满足大规模储能对高功率输出的需求。

[0007] 2、结构稳定性差,循环寿命短,且易受电解液环境影响:传统双金属PBA的晶格易因金属离子半径差异而产生畸变,在充放电循环过程中,离子的反复嵌入/脱嵌会不断积累应力,最终导致晶体框架坍塌,并引发活性金属离子的持续溶出。此外,现有研究往往忽略了实际钒液流电池混合酸电解液环境中复杂离子氛围,如含有的 Cl^- , SO_4^{2-} 等,对材料结构稳定性的侵蚀作用,也未对离子溶出问题给予充分关注与验证,导致材料在宽温度范围内的相变或溶解问题突出,使其难以满足数千次以上的长循环寿命要求。

[0008] 由于上述性能缺陷,现有技术为了达到预期的容量提升,仍需配合较高浓度的钒

电解液,通常为1.5-2.0 M,这使得昂贵的钒资源成本在总成本中仍占据超30%,未能通过固体增容技术实现对钒资源依赖的根本性降低,不利于商业化推广。

[0009] 因此,亟需开发一种能够同时克服上述多重缺陷的新型高效固体增容材料。

发明内容

[0010] (一)要解决的技术问题

[0011] 鉴于现有技术的上述缺点、不足,本发明提供一种高熵固体储能材料及其制备方法与应用,旨在解决现有钒液流电池用固体储能材料存在的活性位点不足、结构稳定性差及反应动力学慢的技术问题。

[0012] (二)技术方案

[0013] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

[0014] 第一方面,本发明提供一种高熵钒基普鲁士蓝类似物,材料为高熵钒基普鲁士蓝类似物,其化学通式为 $V_xM_y[Fe(CN)_6]_z$,并且化学通式满足关系式 $3 \leq x+y+2z \leq 4$;其中,M为至少4种过渡金属元素对应离子的组合,M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比为1:1至2:1;x为钒离子摩尔数;y为M中各种金属离子的总摩尔数;z为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。

[0015] 可选地,M为选自Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn中至少4种过渡金属元素对应的离子组合。

[0016] 可选地,Fe元素对应的离子为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,Mn元素对应的离子为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} ,Co元素对应的离子为 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,Ni元素对应的离子为 Ni^{2+} ,Cu元素对应的离子为 Cu^{2+} ,Zn元素对应的离子为 Zn^{2+} 。

[0017] 可选地,高熵钒基普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,阴离子空位的含量使得高熵固体储能材料在波数为2040-2080 cm^{-1} 范围内的红外光谱特征峰发生宽化或红移。

[0018] 第二方面,本发明提供一种高熵固体储能材料的制备方法,包括以下步骤:

[0019] S1、按照上述高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比,获取用作高熵固体储能材料中过渡金属离子来源的过渡金属盐或过渡金属盐溶液,并进行混合,获得混合盐或混合盐溶液;将混合盐或混合盐溶液溶于硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入金属离子稳定剂,获得第一溶液;

[0020] S2、将第二溶液加入第一溶液中,混合均匀后,再加入第三溶液,获得混合溶液;将混合溶液静置陈化,分离沉淀物,之后对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得高熵固体储能材料;

[0021] 其中,第二溶液为亚铁氰化物水溶液,第三溶液为 V^{5+} 酸溶液。

[0022] 可选地,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为0.8-1.4M;金属离子稳定剂在第一溶液中的浓度为0.02-0.05 M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.09-0.5M;第二溶液中亚铁氰化物的浓度为0.03-0.25M;第三溶液中 V^{5+} 的浓度为0.03-0.08M。

[0023] 可选地,按照第二溶液与第一溶液的体积比1:0.8至1:1.2,将第二溶液逐滴加入第一溶液中,搅拌混合均匀后,按照第三溶液与第二溶液的体积比1:3至1:5加入第三溶液,搅拌均匀后获得混合溶液。

[0024] 可选地,用作高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子来源的过渡金属盐为硝酸盐、硫酸盐或氯化盐;用作高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子来源的过渡金属盐溶液为硝酸盐溶液、硫酸盐溶液或氯化盐溶液;用作高熵固体储能材料中V元素对应离子来

源的过渡金属盐为硫酸氧钒或三氯氧钒；用作高熵固体储能材料中V元素对应离子来源的过渡金属盐溶液为硫酸氧钒溶液、由硫酸氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、三氯氧钒溶液、由三氯氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由五氧化二钒还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液或者由偏钒酸铵还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液；金属离子稳定剂为能够与过渡金属离子形成络合物的螯合剂。

[0025] 可选地，亚铁氰化物为亚铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚铁氰化铵、铁氰化钾、铁氰化钠或铁氰化铵； V^{5+} 酸溶液为电解 $VOSO_4$ 溶液或 VCl_3 溶液制备获得的 V^{5+} 酸溶液。

[0026] 第三方面，本发明提供一种如上所述高熵固体储能材料或者如上所述制备方法制备得到的高熵固体储能材料在钒液流电池中的应用。

[0027] (三)有益效果

[0028] 本发明的有益效果是：

[0029] 在本发明提供的高熵固体储能材料及其制备与应用中，构建的钒基普鲁士蓝类似物包含至少五种过渡金属元素并控制其摩尔比在1:1至2:1之间，同时使化学通式满足 $3 \leq x + y + 2z \leq 4$ 的电荷平衡关系，成功构筑了具有高构型熵的稳定晶体结构，该高熵结构通过多金属元素的协同效应不仅提供了丰富多样的氧化还原活性位点，显著提升了材料与钒电解液的靶向反应效率及单位质量增容效果，同时有效抑制了离子嵌入/脱嵌过程中的晶格畸变，显著增强了材料在混合酸电解液环境中的结构稳定性和循环寿命，加之优化的晶体框架为电荷传输提供了高效路径，改善了反应动力学性能，使电池在高倍率下仍能保持高电压效率，从而在突破传统PBA材料活性位点有限、结构稳定性差和反应动力学慢的技术瓶颈的同时，显著降低对高价钒资源的依赖，为钒液流电池的商业化推广提供了关键材料支撑。

具体实施方式

[0030] 为了更好的解释本发明，以便于理解，通过具体实施方式，对本发明作详细描述。

[0031] 第一方面，本发明提供一种高熵固体储能材料，该材料为高熵钒基普鲁士蓝类似物，其化学通式为 $V_x M_y [Fe(CN)_6]_z$ ，并且化学通式满足关系式 $3 \leq x + y + 2z \leq 4$ 。其中，M为至少4种过渡金属元素对应离子的组合，M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比为1:1至2:1；x为钒离子摩尔数；y为M中各种金属离子的总摩尔数；z为 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 的摩尔数。

[0032] 本发明构建的钒基普鲁士蓝类似物包含至少五种过渡金属元素并控制其摩尔比在1:1至2:1之间，同时使化学通式满足 $3 \leq x + y + 2z \leq 4$ 的电荷平衡关系，成功构筑了具有高构型熵的稳定晶体结构，该高熵结构通过多金属元素的协同效应不仅提供了丰富多样的氧化还原活性位点，显著提升了材料与钒电解液的靶向反应效率及单位质量增容效果，同时有效抑制了离子嵌入/脱嵌过程中的晶格畸变，显著增强了材料在混合酸电解液环境中的结构稳定性和循环寿命，加之优化的晶体框架为电荷传输提供了高效路径，改善了反应动力学性能，使电池在高倍率下仍能保持高电压效率，从而在突破传统PBA材料活性位点有限、结构稳定性差和反应动力学慢的技术瓶颈的同时，显著降低对高价钒资源的依赖，为钒液流电池的商业化推广提供了关键材料支撑。

[0033] 优选地，M为选自Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn中至少4种过渡金属元素对应的离子组合。该特定元素选择使得各金属离子间能够产生显著的协同增强效应：不同离子半径与电子结构

的多种金属在普鲁士蓝类似物晶格中形成稳固的高熵固溶体结构,不仅通过价态互补提供了更丰富的氧化还原反应活性中心,而且利用离子间的相互制约作用有效平抑了充放电过程中的晶格体积变化,同时所选元素在硫酸-盐酸混合酸体系中均表现出优异的化学稳定性,共同保证了材料在高酸性电解液环境中的长周期结构完整性,从而为实现高容量、长寿命的液流电池性能提供了关键的材料组成保障。

[0034] 具体地,M为选自Fe、Mn、Co、Ni、Cu、Zn中4-6种过渡金属元素对应的离子组合。

[0035] 其中,Fe元素对应的离子为 Fe^{2+} 或 Fe^{3+} ,Mn元素对应的离子为 Mn^{2+} 或 Mn^{3+} ,Co元素对应的离子为 Co^{2+} 或 Co^{3+} ,Ni元素对应的离子为 Ni^{2+} ,Cu元素对应的离子为 Cu^{2+} ,Zn元素对应的离子为 Zn^{2+} 。

[0036] 优选地,高熵钒基普鲁士蓝类似物中存在阴离子空位,阴离子空位的含量使得高熵固体储能材料在波数为2040-2080 cm^{-1} 范围内的红外光谱特征峰发生宽化或红移。如此,空位的存在为离子迁移构筑了高效扩散通道,显著提升了材料的反应动力学性能;同时,这种结构缺陷与高熵框架协同作用,有效抑制了充放电过程中晶格应力集中和金属离子溶出,从而大幅增强了材料的结构稳定性和循环寿命。

[0037] 第二方面,本发明提供一种制备上述高熵固体储能材料的方法,包括以下步骤:

[0038] S1、按照上述高熵固体储能材料的M中每种过渡金属离子与钒离子的摩尔比,获取用作高熵固体储能材料中过渡金属离子来源的过渡金属盐或过渡金属盐溶液,并进行混合,获得混合盐或混合盐溶液;将混合盐或混合盐溶液溶于硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入金属离子稳定剂,获得第一溶液;将亚铁氰化物溶于去离子水,获得第二溶液;电解 VO_2^+ 溶液或 VO_2^+ 溶液制备获得的 V^{5+} 酸溶液,作为第三溶液。

[0039] 其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为0.8-1.4M;金属离子稳定剂在第一溶液中的浓度为0.02-0.05 M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.09-0.5M。第二溶液中亚铁氰化物的浓度为0.03-0.25M。第三溶液中 V^{5+} 的浓度为0.03-0.08M。

[0040] 其中,用作M中每种过渡金属离子来源的过渡金属盐为硝酸盐、硫酸盐或氯化盐。用作M中每种过渡金属离子来源的过渡金属盐溶液为硝酸盐溶液、硫酸盐溶液或氯化盐溶液。用作高熵固体储能材料中V元素对应离子来源的过渡金属盐为硫酸氧钒或三氯氧钒。用作高熵固体储能材料中V元素对应离子来源的过渡金属盐溶液为硫酸氧钒溶液、由硫酸氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、三氯氧钒溶液、由三氯氧钒溶液氧化还原得到的二价、三价和五价钒离子的金属盐溶液、由五氧化二钒还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液或者由偏钒酸铵还原得到的二价、三价、四价钒离子的金属盐溶液。

[0041] 其中,金属离子稳定剂为能够与过渡金属离子形成络合物的螯合剂。优选地,螯合剂为柠檬酸钠、有机羧酸盐、膦酸盐或糖醇类化合物。

[0042] 其中,亚铁氰化物为亚铁氰化钾、亚铁氰化钠、亚铁氰化铵、铁氰化钾、铁氰化钠或铁氰化铵。

[0043] S2、将第二溶液加入第一溶液中,混合均匀后,再加入第三溶液,获得混合溶液;将混合溶液静置陈化,分离沉淀物,之后对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得高熵固体储能材料。

[0044] 其中,按照第二溶液与第一溶液的体积比1:0.8至1:1.2,将第二溶液逐滴加入第

一溶液中,搅拌混合均匀后,按照第三溶液与第二溶液的体积比1:3至1:5加入第三溶液,搅拌均匀后获得混合溶液。

[0045] 具体地,将混合溶液在25-35°C下静置陈化10-24h。

[0046] 具体地,离心处理过程为:8000-12000rpm离心10-15min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4-6次,直至上清液pH=2.0-2.5。

[0047] 具体地,干燥处理的过程为:60-75°C真空干燥10-16h。

[0048] 本发明提供的制备方法通过多金属盐酸性溶液中引入特定浓度的金属离子稳定剂,有效调控了多种过渡金属离子的共沉淀动力学,减缓沉淀速率,避免避免异质原子团聚,确保了元素在原子尺度上的均匀分布与高熵结构的成功构建;通过采用分步加料策略并精确控制各溶液浓度与体积比,实现了晶体成核与生长的可控调节,保障了材料化学成分的准确性和批间一致性;特别是利用V⁵⁺酸溶液作为结构调控剂,在沉淀过程中原位引入阴离子空位,优化了材料的离子扩散通道与电化学活性;最终能制备出具有优异组成均一性、结构稳定性及电化学性能的高熵固体储能材料。

[0049] 第三方面,本发明提供一种上述高熵固体储能材料或者上述制备方法制备得到的高熵固体储能材料在钒液流电池中的应用。

[0050] 具体地,将高熵固体储能材料应用于钒液流电池的正极电解液体系中,通过以下方式实现:

[0051] A1、将高熵固体储能材料粉末分散于溶剂中,获得储能溶液,将储能溶液与成膜剂溶液混合,制备得到浆料。

[0052] 其中,溶剂为异丙醇与水的混合溶剂,成膜剂为质量分数为5-20%的全氟磺酸树脂溶液。优选地,异丙醇与水的体积比为1:1。

[0053] 具体地,浆料中高熵固体储能材料的质量浓度为0.125g/mL,储能溶液与成膜剂溶液的体积比为5.5:1-4.5:1。

[0054] A2、将浆料喷涂于离子膜表面,得到改性离子膜。

[0055] 其中,离子膜上浆料的负载量为0.5-2.0 mg/cm²。

[0056] A3、将改性离子膜装配于钒液流电池的正极电解液回路中。

[0057] 其中,钒液流电池采用硫酸-盐酸混合酸体系电解液,正极电解液中四价钒离子浓度为0.3-1.65 M,负极电解液中三价钒离子浓度为0.3-1.65 M。

[0058] 本发明通过将高熵固体储能材料负载于离子膜并置于正极电解液储罐中,实现将高熵固体储能材料应用于钒液流电池,利用材料丰富多样的氧化还原活性位点与电解液中的钒离子发生可逆的靶向反应,显著提升了电池系统的体积容量和能量密度。并且应用方法有效解决了粉末状固体材料直接添加易堵塞流道的问题,同时充分发挥了高熵材料的结构稳定性和反应动力学优势,使电池在保持高电压效率的同时,循环寿命显著提升,具体而言,电池电压效率>80%,在循环500次后容量保持率仍能达到86%以上,为钒液流电池的商业化应用提供了可靠的技术方案。

[0059] 下面结合实施例,进一步阐述本发明。值得注意的是这些实施例仅用于说明本发明,并不限制本发明的应用范围。专业人员阅读本发明讲授的内容所做的调整,应限于本发明所附权利要求书所限定的范围。

[0060] 实施例1:

[0061] S1、按照摩尔比1:1:1:1:1:1:1称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，并进行混合，获得混合盐，将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中，然后加入0.02M柠檬酸钠，获得第一溶液；其中，硫酸和盐酸的混合酸溶液中， SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M；第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.09M。

[0062] 将0.015mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水，得到0.03M的亚铁氰化钾溶液，即第二溶液。

[0063] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液，得到0.03M的 V^{5+} 酸溶液100mL，即第三溶液。

[0064] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中，边滴边搅拌，滴加完成后再加入第三溶液，继续搅拌1h，获得混合溶液；将混合溶液在室温下静置陈化10h，倾去上清液，对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理，获得高熵固体储能材料，即高熵PBA粉末。

[0065] 其中，离心处理过程为：10000rpm离心10min，用去离子水-无水乙醇交替清洗4次，直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为：70℃真空干燥10h。

[0066] 将高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中，通过以下方式实现：

[0067] A1、将高熵固体储能材料粉末分散于体积比为1:1的异丙醇与水的混合溶剂中，获得储能溶液，按照体积比5.5:1将储能溶液与质量浓度为17%的全氟磺酸树脂溶液混合，超声4h混合均匀，制备得到浆料。浆料中高熵固体储能材料的浓度为0.125g/mL。

[0068] A2、将浆料喷涂于离子膜表面，得到改性离子膜。

[0069] A3、采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元，电解液为硫酸与盐酸混合酸体系，正极储液罐为70mL 0.3M的4价钒电解液，并且具有负载2.5g高熵PBA固体储能材料的离子膜，负极储液罐为120mL 0.3M的3价钒电解液，采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0070] 对比例1：

[0071] 采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元，电解液为硫酸与盐酸混合酸体系，正极储液罐为70mL 0.3M的4价钒电解液，负极储液罐为120mL 0.3M 3价钒电解液，采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0072] 实施例2：

[0073] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2:2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ，并进行混合，获得混合盐，将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中，然后加入0.05M柠檬酸钠，获得第一溶液；其中，硫酸和盐酸的混合酸溶液中， SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M；第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0074] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水，得到0.06M的亚铁氰化钾溶液，即第二溶液。

[0075] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液，得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL，即第三溶液。

[0076] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中，边滴边搅拌，滴加完成后再加入第三溶液，继续搅拌1h，获得混合溶液；将混合溶液在室温下静置陈化10h，倾去上清液，对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理，获得高熵固体储能材料，即高熵PBA粉末。

[0077] 其中，离心处理过程为：10000rpm离心10min，用去离子水-无水乙醇交替清洗4次，直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为：70℃真空干燥10h。

[0078] 将高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中，通过以下方式实现：

[0079] A1、将高熵固体储能材料粉末分散于体积比为1:1的异丙醇与水的混合溶剂中，获

得储能溶液,按照体积比5.5:1将储能溶液与质量浓度为15%的全氟磺酸树脂溶液混合,超声4h混合均匀,制备得到浆料。浆料中高熵固体储能材料的浓度为0.125g/mL。

[0080] A2、将浆料喷涂于离子膜表面,得到改性离子膜。

[0081] A3、采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元,电解液为硫酸与盐酸混合酸体系,正极储液罐为70mL 0.3M的4价钒电解液,并且具有负载2.5g高熵PBA固体储能材料的离子膜,负极储液罐为120mL 0.3M的3价钒电解液,采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0082] 实施例3:

[0083] S1、按照摩尔比1:1.5:1.5:2:2:1.2:1.4称取VOSO₄、FeSO₄·7H₂O、MnSO₄·H₂O、CoCl₂·6H₂O、NiSO₄·6H₂O、CuSO₄·5H₂O、ZnSO₄·7H₂O,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中,SO₄²⁻、Cl⁻的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.5M。

[0084] 将0.125mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.25M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0085] 通过电解法氧化VC1₃溶液,得到0.05M的V⁵⁺酸溶液200mL,即第三溶液。

[0086] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后再加入第三溶液,继续搅拌1h,获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得高熵固体储能材料,即高熵PBA粉末。

[0087] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0088] 将高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中,通过以下方式实现:

[0089] A1、将高熵固体储能材料粉末分散于体积比为1:1的异丙醇与水的混合溶剂中,获得储能溶液,按照体积比5.5:1将储能溶液与质量浓度为13%的全氟磺酸树脂溶液混合,超声4h混合均匀,制备得到浆料。浆料中高熵固体储能材料的浓度为0.125g/mL。

[0090] A2、将浆料喷涂于离子膜表面,得到改性离子膜。

[0091] A3、采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元,电解液为硫酸与盐酸混合酸体系,正极储液罐为70mL 0.3M的4价钒电解液,并且具有负载2.5g高熵PBA固体储能材料的离子膜,负极储液罐为120mL 0.3M的3价钒电解液,采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0092] 实施例4:

[0093] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2:2称取VC1₃、FeCl₂·4H₂O、MnCl₂·4H₂O、CoSO₄·7H₂O、NiCl₂·6H₂O、CuCl₂·2H₂O、ZnCl₂,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.02M酒石酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中,SO₄²⁻、Cl⁻的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0094] 将0.03mol亚铁氰化钠溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钠溶液,即第二溶液。

[0095] 通过电解法氧化VOSO₄溶液,得到0.03M的V⁵⁺酸溶液100mL,即第三溶液。

[0096] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后再加入第三溶液,继续搅拌1h,获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得高熵固体储能材料,即高熵PBA粉末。

[0097] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0098] 将高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中,通过以下方式实现:

[0099] A1、将高熵固体储能材料粉末分散于体积比为1:1的异丙醇与水的混合溶剂中,获得储能溶液,按照体积比5.5:1将储能溶液与质量浓度为17%的全氟磺酸树脂溶液混合,超声4h混合均匀,制备得到浆料。浆料中高熵固体储能材料的浓度为0.125g/mL。

[0100] A2、将浆料喷涂于离子膜表面,得到改性离子膜。

[0101] A3、采用48cm²的单电池作为充放电的功率单元,电解液为硫酸与盐酸混合酸体系,正极储液罐为70mL 0.3M的4价钒电解液,并且具有负载2.5g高熵PBA固体储能材料的离子膜,负极储液罐为120mL 0.3M的3价钒电解液,采用110恒电密进行充放电循环测试。

[0102] 实施例5:

[0103] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2:2称取VCl₃、FeCl₂·4H₂O、MnCl₂·4H₂O、CoSO₄·7H₂O、NiCl₂·6H₂O、CuNO₃·3H₂O、ZnSO₄·7H₂O,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.03M葡萄糖酸钾,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中,SO₄²⁻、Cl⁻的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0104] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0105] 通过电解法氧化VOSO₄溶液,得到0.05M的V⁵⁺酸溶液100mL,即第三溶液。

[0106] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例5制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0107] 实施例6:

[0108] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2:2称取VOSO₄、MnSO₄·H₂O、CoCl₂·6H₂O、NiSO₄·6H₂O、CuSO₄·5H₂O、ZnSO₄·7H₂O,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中,SO₄²⁻、Cl⁻的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0109] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0110] 通过电解法氧化VOSO₄溶液,得到0.05M的V⁵⁺酸溶液100mL,即第三溶液。

[0111] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例6制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0112] 实施例7:

[0113] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2:2称取VOSO₄、FeSO₄·7H₂O、CoCl₂·6H₂O、NiSO₄·6H₂O、CuSO₄·5H₂O、ZnSO₄·7H₂O,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中,SO₄²⁻、Cl⁻的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0114] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0115] 通过电解法氧化VOSO₄溶液,得到0.05M的V⁵⁺酸溶液100mL,即第三溶液。

[0116] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例7制备的高熵PBA粉末应用

于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0117] 实施例8:

[0118] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0119] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0120] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0121] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例8制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0122] 实施例9:

[0123] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0124] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0125] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0126] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例9制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0127] 实施例10:

[0128] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0129] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0130] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0131] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例10制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0132] 实施例11:

[0133] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0134] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0135] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0136] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例11制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0137] 实施例12:

[0138] S1、按照摩尔比1:1:2:2:1.5:1.2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0139] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0140] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0141] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例12制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0142] 实施例13:

[0143] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2称取 VOSO_4 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0144] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0145] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0146] 后续高熵PBA粉末的制备过程与实施例2相同,将实施例13制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0147] 实施例14:

[0148] S1、按照摩尔比1:2:2:2:2:2:2称取 V_2O_5 、 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$,并进行混合,获得混合盐,将混合盐溶于500mL硫酸和盐酸的混合酸溶液中,然后加入0.05M柠檬酸钠,获得第一溶液;其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M;第一溶液中过渡金属离子的总浓度为0.15M。

[0149] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0150] 通过电解法氧化 VOSO_4 溶液,得到0.05M的 V^{5+} 酸溶液100mL,即第三溶液。

[0151] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后再加入第三溶液,并加入10mL水合肼,继续搅拌1h,获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得高熵固体储能材料,即高熵PBA粉末。

[0152] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0153] 将实施例14制备的高熵PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0154] 对比例2:

[0155] S1、将0.09mol VOSO_4 溶于500mL硫酸-盐酸混合酸溶液中,得到0.18M的 VOSO_4 酸溶液,即第一溶液。其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M。

[0156] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0157] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得单金属PBA粉末。

[0158] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0159] 将对比例2制备的单金属PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0160] 对比例3:

[0161] S1、按照摩尔比1:6将 VOSO_4 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于500mL硫酸-盐酸混合酸溶液中,得到过渡金属离子的总浓度为0.18M的第一溶液。其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M。

[0162] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0163] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得双金属PBA粉末。

[0164] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0165] 将对比例3制备的双金属PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0166] 对比例4:

[0167] S1、按照摩尔比1:6将 VOSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于500mL硫酸-盐酸混合酸溶液中,得到过渡金属离子的总浓度为0.18M的第一溶液。其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M。

[0168] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0169] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得双金属PBA粉末。

[0170] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0171] 将对比例4制备的双金属PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0172] 对比例5:

[0173] S1、按照摩尔比1:3:3将 VOSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于500mL硫酸-盐酸混合

酸溶液中,得到过渡金属离子的总浓度为0.18M的第一溶液。其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M。

[0174] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0175] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得三金属PBA粉末。

[0176] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0177] 将对比例5制备的三金属PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0178] 对比例6:

[0179] S1、按照摩尔比1:2:2:2将 VOSO_4 、 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶于500mL硫酸-盐酸混合酸溶液中,得到过渡金属离子的总浓度为0.18M的第一溶液。其中,硫酸和盐酸的混合酸溶液中, SO_4^{2-} 、 Cl^- 的总浓度为1M。

[0180] 将0.03mol亚铁氰化钾溶于500mL去离子水,得到0.06M的亚铁氰化钾溶液,即第二溶液。

[0181] S2、将第二溶液逐滴加入第一溶液中,边滴边搅拌,滴加完成后获得混合溶液;将混合溶液在室温下静置陈化10h,倾去上清液,对沉淀物依次进行离心清洗处理和干燥处理,获得四金属PBA粉末。

[0182] 其中,离心处理过程为:10000rpm离心10min,用去离子水-无水乙醇交替清洗4次,直至上清液pH=2.0-2.5。干燥处理的过程为:70℃真空干燥10h。

[0183] 将对比例6制备的四金属PBA粉末应用于钒液流电池的正极电解液体系中进行测试的过程与实施例2相同,此处不再赘述。

[0184] 实施例15:

[0185] 本实施例与实施例2的不同之处在于:采用160恒电密进行单电池测试。

[0186] 其余内容与实施例2相同之处,此处不再赘述。

[0187] 实施例16:

[0188] 本实施例与实施例8的不同之处在于:采用160恒电密进行单电池测试。

[0189] 其余内容与实施例8相同之处,此处不再赘述。

[0190] 对比例7:

[0191] 本对比例与对比例4的不同之处在于:采用160恒电密进行单电池测试。

[0192] 其余内容与对比例4相同之处,此处不再赘述。

[0193] 实施例17:

[0194] 本实施例与实施例2的不同之处在于:正极储液罐是70 mL 1.65M的4价钒电解液,负极储液罐是100 mL 1.65M的3价钒电解液,在充放电循环三圈后,在正极储液罐中加入负载10g实施例2中制备的固体储能材料的离子膜,继续进行充放电循环测试。

[0195] 其余内容与实施例2相同之处,此处不再赘述。

[0196] 上述实施例和对比例的测试结果如下表1、表2和表3所示。

[0197] 表1 对比例1,实施例1-7的充放电循环测试结果

样品	初始容量 (mAh)	单位质量增 容 (mAh/g)	电压效率(%)	500 次循环保 持率 (%)
对比例 1	335.53			
实施例 1	492.79	62.90	79.26	92.68
实施例 2	495.94	64.16	82.51	95.16
[0198] 实施例 3	490.19	61.86	79.34	92.00
实施例 4	489.5	61.59	77.56	90.90
实施例 5	494.48	63.58	81.44	94.67
实施例 6	482.2	58.67	76.28	88.42
实施例 7	477.65	56.85	75.76	89.20

[0199] 表2 实施例8-14的充放电循环测试结果

样品	初始容量 (mAh)	单位质量增 容 (mAh/g)	电压效率(%)	500 次循环保 持率 (%)
实施例 8	470.83	54.12	73.52	86.01
实施例 9	475.37	55.94	74.83	87.46
[0200] 实施例 10	480.72	58.08	76.62	88.30
实施例 11	485.69	60.06	76.81	88.64
实施例 12	468.03	51.44	72.35	86.21
实施例 13	469.65	53.65	69.58	87.64
实施例 14	357.57	8.82	78.67	89.39

[0201] 表3 对比例2-7,实施例15-17的充放电循环测试结果

样品	初始容量 (mAh)	单位质量增 容 (mAh/g)	电压效率 (%)	500 次循环保 持率 (%)
对比例 2	380.85	18.13	60.12	65.27
对比例 3	449.88	45.74	62.56	67.60
对比例 4	419.42	33.56	67.34	60.82
对比例 5	463.52	51.20	70.55	71.21
对比例 6	468.78	53.30	70.75	73.40
实施例 15	492.51	62.79	79.51	91.50
实施例 16	469.63	53.64	73.50	86.83
对比例 7	417.95	32.97	69.5	55.54
实施例 17	-	63.00	79.5	89.50

[0202] 以上实施例和对比例结果显示,将高熵效应引入钒基普鲁士蓝类似物中,能有效提升固体储能材料在钒电池应用中的单位质量增容效果、电压效率及材料的稳定性。

[0204] 实施例1-5均为包含Fe、Mn、Co、Ni、Cu、V、Zn七种过渡金属的完整高熵体系,且金属摩尔比控制在1:1:1:1:1:1:1-1:2:2:2:2:2:2,总过渡金属离子浓度0.09-0.5M,活性位点数量与有效性达到最优,其中实施例2单位增容效果最佳,与对比例1相比,容量增加160.41mAh,单位质量增容可达64.16 mAh/g,电压效率可达82.51%,500次循环容量保持率在95.16%,在螯合剂和空位协同作用下,实现过渡金属元素在框架熵的均匀分布,使活性位点充分暴露,七元高熵晶格对硫酸-盐酸混合酸的耐受性更强,减少金属离子水解,电荷传递阻力减小,电压效率大幅提升;热力学稳定性最高,充放电时离子嵌入/脱嵌导致的晶格应力被多金属协同分散,离子溶出量最低,活性位点保留率高,在500次循环后容量仍能保持在较高水平。

[0205] 实施例1-3结果对比显示浓度对材料的性能影响较大,适当的浓度有利于有效成核,晶体均匀生长,而高浓度下金属离子易局部聚集,部分位点被包裹无法参与反应,因此增容略有下降。

[0206] 实施例2与实施例4、5结果对比显示与采用亚铁氰化钾合成的样品相比,使用亚铁氰化钠合成的样品的单位质量增容的效果略有下降,这是由于钠离子半径小于钾离子半径,对晶格间隙的敞开作用稍弱,离子扩散速率下降,导致活性位点的利用率降低,而所用金属盐的种类对单位质量增容的效果影响不大。

[0207] 实施例2与实施例14结果对比显示,投料为铁氰化钾与五价钒离子时,固相储能物质的容量贡献较低,这是由于该固相储能物质目前处于最高氧化状态,无法进一步充电导

致。

[0208] 实施例2与实施例6-13结果对比显示,元素种类的减少使反应活性位点减少,单位质量增容下降,其中Co是提升钒电解液靶向反应效率的关键金属,Ni缺失后金属离子溶出量增加,稳定性降低,活性位点逐渐流失。

[0209] 对比例2-6为低熵体系,金属种类远少于实施例,活性位点数量存在天然瓶颈,且晶格畸变率高,晶格易塌。

[0210] 实施例15与对比例7结果进一步证明,在高电密的情况下,低熵体系在循环中框架塌陷速度加剧,实施例15容量保持率较对比例7高出35%。

[0211] 综合以上结果,单位质量增容、电压效率、循环保持率的变化,本质是金属种类与配比决定的“熵效应强度”差异,七元全金属高熵体系(实施例1-5)通过高构型熵实现“活性位点最大化+反应动力学优化+晶格稳定性增强”,性能全面最优;减金属高熵体系(实施例6-13)因熵值降低,性能出现梯度下降;低金属体系(对比例2-6)因无高熵效应,性能存在天然瓶颈。材料中活性位点的种类、分布及与钒电解液的靶向反应效率共同决定了材料在电解液中单位质量的增容效果、电压效率及循环容量保持率。由此,高熵效应可作为突破PBA作为钒液流电池中固体储能材料的性能提升的有效策略。

[0212] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。